PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-219757

(43)Date of publication of application: 10.08.1992

(51)Int.Cl.

GO3F 7/039 GO3F 7/004

GO3F 7/023

H01L 21/027

(21)Application number: 03-044834

(71)Applicant: BASF AG

(22)Date of filing:

(72)Inventor: NGUYEN KIM SON

(30)Priority

Priority number: 90 4007924 Priority date: 13.03.1990 Priority country: DE

(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the radiation sensitive positive composition high in sensitivity by using a phenol resin binder soluble not in water but in an alkali and prepared by substituting phenolic hydroxyl groups with acetal groups.

CONSTITUTION: The radiation sensitive composition comprises (a) the binder or its mixture soluble not in water but in an alkali, and (b) a compound to be allowed to form a strong acid by irradiation with radiation. The binder (a) is the phenol resin having 20-70% of its hydroxyl groups substituted by a group represented by the formula in which each of R1 and R2 is an alkyl group; R3 is an H atom or an alkyl group; and each of R1 and R2 may combine with each other together with -(CH2)m- to form ring, and (m) is an integer of 3-6. It is preferred for the phenol resin (a) to have an average molecular weight of 300-20000g/mol, especially, 300-2000g/mol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

•

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平4-219757

(43)公開日 平成4年(1992)8月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03F 7/039	501	7124-2H		
7/004	503	7124-2H		
7/023	511	7124-2H		•
H01L 21/027				
·		7352-4M	H01L	21/30 301 R 審査請求 未請求 請求項の数12(全 7 頁)
(21)出願番号	特顧平3-44834		(71)出願人	590001212
		•		ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシヤ
(22)出顧日	平成3年(1991)3	月11日		フト
				ドイツ連邦共和国 ルートヴイツヒスハー
(31)優先権主張番号	P4007924.	. 4		フエン カールーポツシユーストラーセ
(32)優先日	1990年3月13日			38
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		.(72)発明者	ゾン、グイエン、キム
		•		ドイツ連邦共和国、6944、ヘムスパハ、ツ
				エデルンヴエーク、9
			(74)代理人	弁理士 田代 烝治
		•		
	•			
				•
			1	

(54) 【発明の名称】 感放射線性混合物

(57)【要約】

【目的】水性アルカリ液で現像可能であり、ことに感短波長紫外線性の配録層を形成し得る、高感度の感放射線性、ポジチブ処理用組成物を提供すること。

【構成】 (a) 水に不溶性であるがアルカリには可溶性 の結合剤または結合剤混合物および

(b) 放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的に含有する感放射線性混合物であって、組成分(a)がフェノール樹脂であり、そのフェノール性ヒドロキシル基の20から70%が基(1)

(化1)

(R¹はアルキル、R²はアルキル、R³は水素もしくはアルキルを意味し、あるいはR¹とR²は合体して一(CH₂)m-を介して環を形成し、このmは3から6の数値を表わす)により置換されていることを特徴とする感放射線性混合物。

(2)

特開平4-219757

【特許請求の範囲】

【鯖求項1】 (a) 水に不溶性であるがアルカリには 可溶性の結合剤または結合剤混合物および

(b) 放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的に含有する感放射線性混合物であって、組成分(a)がフェノール樹脂であり、そのフェノール性ヒドロキシル基の20から70%が基(I)

[化1]

(R'はアルキル、R'はアルキル、R'は水素もしくはアルキルを意味し、あるいはR'とR'は合体して-(CH₂)m-を介して環を形成し、このmは3から6の数値を表わす)により優換されていることを特徴とする感*

*放射線性混合物。

【請求項2】 請求項(1)による感放射線性混合物であって、組成分(a)がフェノール樹脂と他のノボラックとの混合物であることを特徴とする混合物。

【請求項3】 請求項(1)による感放射線性混合物であって、組成分(a)が平均分子量Mw200から200,000のポリ(p-ヒドロキシスチレン)あるいはポリ(p-ヒドロキシー $\alpha-$ メチルスチレン)であって、そのヒドロキシル基の20から70%が上配基(I)により置換されていることを特徴とする混合物。

【請求項4】 請求項(1) から(3) のいずれかによる感放射線性混合物であって、組成分(a) が基(II) および(III) 、あるいは基(II) および(IV)

【化2】

(まは2もしくは3、R′は水素もしくはメチル、R′およびR*は相互に同じでも異なってもよくそれぞれ1から4個の炭素原子を育するアルキルを意味する)

を有することを特徴とする混合物。

【請求項 5】 請求項 (1) から (4) のいずれかによる感放射線性混合物であって、組成分 (a) が重合類似 30 反応で得られる、pーヒドロキシスチレンと 2 ーテトラヒドロピラニルオキシスチレンもしくは 2 ーテトラヒドロフラニルオキシスチレンとの共重合体であることを特徴とする混合物。

【鯖求項6】 請求項(1)から(5)のいずれかによる感放射線性混合物であって、組成分(b)が式(V)もしくは(V1)

※【化3】



($R\alpha$ 、 $R\beta$ および $R\gamma$ は相互に同じでも異なってもよくそれぞれ1から3個の炭素原子を有するアルキル、アリール、世換アリールあるいはアルアルキルを、 【化4】

X°はC10.º、AsF.º、SbF.º、PF.º、BF.º、CH.SO.ºあるいは CF.SO.ºを食味する)

のスルホニウム塩もしくはヨードニウム塩であることを *40* くそれぞれ水素、ヒドロキシル、ハロゲン、あるいはそ 特徴とする混合物。 れぞれ1から4個の炭素原子を有するアルキル、アシル

【請求項7】 請求項(6)による感放射線性混合物であって、Rα、RβおよびRγの少なくとも1個が式(VII)

(化5)



 $(R\delta, R\epsilon$ およびR ζ は相互に同じでも異なってもよ 50 組成分(b) にもたらす増感剤を追加的に含有すること

くそれぞれ水素、ヒドロキシル、ハロゲン、あるいはそれぞれ1から4個の炭素原子を有するアルキル、アシルオキシもしくはアルコキシを意味する)で表わされる基であることを特徴とする混合物。

【請求項8】 請求項(1)から(7)のいずれかによる感放射線性混合物であって、組成分(a)が80から99重量%、組成分(b)が1から20重量%の量で含有されていることを特徴とする混合物。

【請求項9】 請求項(1)から(8)のいずれかによる感放射線性混合物であって、放射線を吸収し、これを組成分(b)にもたらす増感剤を迫加的に含有すること

(3)

特開平4-2197·57

を特徴とする混合物。

【請求項10】 請求項(1)から(9)のいずれかによる感放射線性混合物であって、1重量%までの接着性増強剤、表面活性剤あるいは染料を追加的に含有することを特徴とする混合物。

【請求項11】 請求項(1)から(10)のいずれかによる感放射線性混合物を使用することを特徴とする感光性被覆材料を製造する方法。

【請求項 12】 請求項 (1) から (10) のいずれかによる感放射線性混合物を使用し、これを常法により事 10 前処理した基板上に0.1から 5μ mの厚さに施こし、70から 130で乾燥し、画像形成露光し、必要に応じて70から 160でに加熱し、水性アルカリ液で現像することを特徴とする、レリーフ構造を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【技術分野】本発明は、水に不溶性であるが、アルカリには可溶性の結合剤および放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的に含有する感放射線性混合物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】ポジチブ処理感放射線性混合物は公知であり、ことにアルカリ可溶性結合剤、例えばノポラックもしくはポリ (pービニルフェノール) 中に oーキノンジアジドを含有するポジチブ処理レジスト材料は商業的に使用されている。しかしながら、これら組成物の感放射線性、ことに短波長のものに対する感度は若干の場合において不満足である。

【0003】1次光化学反応が特定の物質を形成し、このはなのでは対象と無関係に触媒的2次反応を開始させのようになされている感放射線性組成物の感度を増大さいることは公知である。例えば米国特許3,915,706号明細書には、強酸をもたらす光重合開始剤を含有し、この強酸が2次反応において、酸不安定基、例えば、は、1990の244016mには、テトラヒドボリアルデヒド基を分解することが記載されている。

【0004】さらに、アルカリに可溶性のポリマーを結合剤として含有する酸により分解する化合物を基礎とし、さらに光化学反応により強酸を形成する化合物および酸の作用により分解する化合物を含有する感放射線性混合物であって、酸の作用によりそのアルカリ性現像液 40に対する溶解性が高められる混合物も公知である(西独特許出願公開3,406,927号公報)。ここでは光化学的に強酸を形成する化合物として、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびイオドニウム各化合物ならびにハロゲン化合物が挙げられている。またこれらオニウム塩を光化学的酸供与体としてレジスト材料に使用することも、例えば米国特許4,491,628号から公知である。オニウム塩のレジスト材料における使用は、Org. Coatings and Appl.

Polym. Sci. 48 (1985) 65-69頁 50 射線性複写材料が記載され、ヨーロッパ特許出額公開3

におけるクリヴェロの論稿で言及されている。

【0005】酸不安定側鎖基を有するポリマーと光化学 反応酸供与体を含有する感放射線性混合物は、例えば上 配米国特許4,491,628号および佛国特許2,5 70,844号から公知である。しかしながら、これら ポリマー結合剤は疏水性であって、放射線照射により始 めてアルカリ可溶性となる。

【0006】フェノール性の酸不安定基を有する共重合体、例えばポリ(pーヒドロキシスチレンーcoーtープトキシカルポニルオキシスチレン)はJ. Polym. Sci. A部、Polym. Chem. Ed. 24(1986)の2971-2980頁により公知である。しかしながら、アルカリ可溶性のこの基を有する共重合体を、同じく米国特許4,491,628号明細書に記載されている、市販スルホニウム塩と共に使用した場合、この混合物は、上述スルホニウム塩は十分に溶解禁止作用を果さないので、非照射部分における著しい溶解洗除の欠点がある。

【0007】西独出願公開3,721,741号公報に 20 は、アルカリ可溶性のポリマー結合剤と、水性アルカリ 液に対する可溶性が酸により増大せしめられる有機化合 物とを含有し、後者が少くとも1個の酸不安定基を有 し、放射線照射により強酸を形成する感放射線混合物が 記載されている。

【0008】また西独特許2,306,248号は、フェノール性結合剤、光化学反応性強酸供与体(ハロゲン含有sートリアジン誘導体もしくはジアゾニウム塩)および少くとも1個のアルキルビニルエーテル基と一価もしくは多価フェノールを含有する3成分系感光性配録材料を開示している。しかしながら、この組成物は熱安定性を欠き、サブミクロン領域における使用を不適当ならしめる構造的特性を有する。

【0009】CA Selects: Photore sist, 1990の244016mには、テトラヒドロピラニルおよびテトラヒドロフラニル基で保護されたヒドロキシル基を有し、ピス(tertーブチルフェニル)ーイオドニウムトリフラートと結合されたポリヒドロキシスチレンが開示されている。PME1989(=Polymers for MicroelectronicsーSclence and Technology)66-67頁には、同様に部分的にテトラヒドロピラニル基で置換されたOH基を有し、トリフェニルスルホニウムトリフラートと結合されたポリヒドロキシスチレンが開示されている。これら組成物は過剰露出によりポジチブ処理ではなく、著しい制約のあるネガチブ処理用となる欠点がある。

【0010】また米国特許4,101,323号明細書には、主領に酸分解される-C-O-C-基を有する結合剤と、酸供与体としてポリクロリンとを含有する感放射線性類質材料が配置され、コーロッパ体等出層公開3

02,359号公報には、アルカリ溶解性フェノール結 合剤、酸供与体としてポリクロリン化合物および重合禁 止剤として2個のアセタール基を有する化合物から成る 3組成分系の感放射線性複写材料が配載されている。前 者は再現可能に製造することが極めて困難であり、後者 は前述の3成分系組成物と同じ欠点を有する。

【0011】そこで本発明の目的は、水性アルカリ液で 現像可能であり、ことに感短波長紫外線性の層を形成し 得る、高感度の感放射線性、ポジチブ処理用組成物を提 供することである。

[0012]

【発明の要約】この目的は水不溶性の、しかしながらア ルカリ可溶性の、酸により加水分解する基を有する結合 剤と、放射線画像形成照射により強酸を形成する化合物 とを含有する組成物で達成されるべきである。しかるに この目的は、結合剤のフェノール性ヒドロキシル基の2 0から70%を特定のアセタール基で置換することによ り達成され得ることが本発明者らにより見出された。得 られる混合物は短波長紫外線のほかにさらに電子ビーム およびX線にも感応し、レジスト材料としてことに好適 20 である。

【0013】本発明の対象は、

- (a) 水に不溶性であるがアルカリには可溶性の結合剤 または結合剤混合物および
- (b) 放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的*

*に含有する感放射線性混合物であって、組成分(a)が フェノール樹脂であり、そのフェノール性ヒドロキシル 基の20から70%が基(1)

[0014]

(化6)

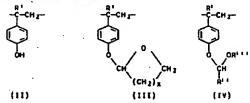
(R¹はアルキル、R²はアルキル、R³は水素もしくは アルキルを意味し、あるいはR'とR'は合体して-(C H₂) m-を介して環を形成し、このmは3から6の数 値を表わす)により置換されていることを特徴とする感 放射線性混合物である。

【0015】上記組成分 (a) としては、200から2 00,000の平均分子量Mwを有するポリ (p-ヒド ロキシスチレン) もしくはポリ (p-ヒドロキシ-α-メチルスチレンであって、そのフェノール性ヒドロキシ ル基の20から70%、ことに25から60%が基 (I)により置換されたものが好ましい。

【0016】ことに好ましい結合剤組成分 (a) は、以 下の基(II)および(III)、あるいは(II)お よび(IV)を有するものである。

[0017]

【化7】



. xは2もしくは3、R′ は水素もしくはメチル、R″ およびR″は相互に同じ でも異なってもよくそれぞれ1から4個の炭素原子を有するアルキルを意味する。

組成分(b) としては、以下の式(V) もしくは(V 1) のスルホニウム塩もしくはイオドニウム塩が好まし

V).

[0018] 【化8】 または (V)

 $%R\alpha$ 、 $R\beta$ および $R\gamma$ は相互に同じでも異なってもよく それぞれ1から3個の炭素原子を有するアルキル、アリ ール、置換アリールあるいはアルアルキルを、

[0019] (化9)

X"#C10, AsF. SbF. PF. BF. CH. SO, Bout CF。SO。を意味し、

ことに $R\alpha$ 、 $R\beta$ 、および $R\gamma$ の少なくとも1個が式 (VII) で表わされる基であるのが好ましい。

[0020]

【化10】

(V11)

50

R δ 、 R ϵ および R ϵ は相互に同じでも異なってもよく それぞれ水素、ヒドロキシル、ハロゲン、あるいはそれ ぞれ 1 から 4 個の 検索原子を有する P ルキル、アシルオ キシあるいは P ルコキシを 意味する。

【0021】本発明による感放射線性混合物は、一般的に80から99重量米の組成分(a)および1から20 重量米の組成分(b)を含有する。

【0022】本発明の混合物は、放射線を吸収し、これを組成分(b)にもたらす増感剤および/あるいは1重量%までの接着性増強剤、表面活性剤あるいは染料を追 10加的に合有することができる。

【0023】本発明はまた上述した感放射線性混合物を使用して感光性被優材料を製造する方法、およびこの感放射線性混合物を使用し、これを常法により事前処理した基板上に0.1から5μmの厚さに施こし、70から130℃で乾燥し、必要に応じて70から160℃に加熱し、水性アルカリ液で現像することを特徴とする。レリーフ構造を形成することを特徴とする方法に関する。

【0024】本発明組成物は、特に廉価なノボラック樹脂を主体とする結合剤と合併して使用され得る点におい 20 てことに有利である。これによりもたらされるレリーフ構造は極めて良好な再現性および高解像度を示す。

[0025]

【発明の構成】以下において本発明による感放射線性混*

* 合物の組成分につきさらに詳細に説明する。

【0026】(a)一般的に必要とされるプラズマエッ チング安定性にかんがみて、水不溶性、アルカリ可溶性 の結合剤ないし結合剤混合物は、フェノール性ヒドロキ シル基の20から70%、ことに25から60%が基 (I) で置換されているフェノール性樹脂、例えば30 0から20,000g/モル、ことに300から2,0 00g/モルの平均分子量Mwを有するフェノール性樹 脂であるのが好ましく、ことに短波長紫外線 (≦300 nm)に対する露出のため、p-クレゾール/ホルムア ルデヒド、ポリーpーヒドロキシスチレン(一般的に2 00から200,000g/モル、ことに1,000か ら40,000g/モルの平均分子量Mwを有する) あ るいはポリーpーヒドロキシーαーメチルスチレンを基 礎とするノボラック樹脂が好ましい。本発明によれば、 このポリーpーヒドロキシスチレンは、そのヒドロキシ ル基と、例えば3, 4-ジヒドロピランもしくはジヒド ロフランとの反応(重合類似反応)により変性され得 る。このようにして得られる、共重合体として理解すべ き変性ポリマー結合剤(a)は、本質的に以下の基(I I) および (I I I)、あるいは (I I) および (V 1) から成る。

8

[0027]

【化11】

OH CH₂-CH

xは前述したように2もしくは3を、R' は水煮もしくはメチルを、R" および R"は相互に同じであっても異なってもよくそれぞれ1から4個の炭素原子を育する アルキルを意味する。

すなわち、pーヒドロキシスチレンと2ーテトラヒドロ ピラニルオキシスチレンもしくは2ーテトラヒドロフラ ニルオキシスチレンとの共重合体であって、この共重合 体も重合類似反応により製造され得る。

【0028】また上述した種々の結合剤(a)の混合物 40 を使用することもできる。この結合剤(a)は、本発明混合物中において、すなわち(a)+(b)混合物の全量に対してことに90から97重量%の量で存在する。

【0029】(b) 放射線照射により強酸を形成する化合物(b)は、原則的にこの特性を有し、従って酸供与体として作用する化合物であればよい。しかしながら、短波長紫外線を使用する場合にはイオドニウム塩、ことにスルホニウム塩を使用することが望ましい。これらは以下の式(V)および(VI)で表わされる。

[0030]

Rα、RβおよびRγは相互に同じでも異なってもよく、それぞれ1から5個の炭素原子を有するアルキル、ことにメチルもしくはエチル、フェニルのようなアリール、ペンジルのようなアルアルキル、あるいは以下の式(VII)で表わされる甚を意味する。

[0031]

(化13)

50

(6)

特開平4-219757

9



(VII)

 $R\delta$ 、 $R\epsilon$ およびRなは相互に同じでも異なってもよく それぞれ水素、ヒドロキシル、塩素もしくは臭素のよう なハロゲン、1から4個の炭素原子を有するアルキル、* *ことにメチルもしくは t e r t - プチル、アセチルもし くはプロピオニルオキシのようなアシルオキシ、1から 4個の炭素原子を有するアルコキシ、ことにメトキシも しくはtert-プトキシを意味し、

10

[0032] (化14)

Xºは対向イオンとしてのAsF,º、SbF,º、PF,º、BF,º、C1O,º、 CH.SO.º、CF.SO.ºを意味する。

とも可能である。組成分 (b) は本発明混合物中におい て、混合物 (a) + (b) 全量に対して1から20重量。 %、ことに3から10重量%の量で含有される。

【0033】この本発明組成物はさらに慣用の助剤およ び添加剤を含有することができる。本発明混合物は有機 溶媒に溶解せしめられ、固体分5から40重量%とする のが好ましい。溶媒としては脂肪族、ケトン、エーテル およびエステルならびにこれらの混合物を使用するのが 有利である。ことに好ましいのは、アルキレングリコー ルモノアルキルエーテル、例えばエチルセロソルブ、ブ チルグリコール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2 プロパノール、アルキレングリコールアルキルエーテ ルエステル、例えばメチルセロソルプアセタート、エチ ルソロソルプアセタート、メチルプロピレングリコール アセタート、エチルプロピレングリコールアセタート、 ケトン、例えばシクロヘキサノン、シクロペンタノン、 メチルエチルケトン、プチルアセタートのようなアセタ ート、トルエン、キシレンのような芳香族化合物であ る。溶媒あるいは混合溶媒の選択は、ことにフェノール 性モノマー、ノボラックおよび感光性組成分の選択に依 30

【0034】なお接着性強化剤、温潤剤、染料、可塑剤 のような他の添加剤を1重量%までの量で添加すること ができる。

【0035】必要に応じて化合物の長波長紫外線から可 視光線に至る帯域における感受性を高めるために少量の 増感剤を添加することも可能である。多環式芳香族化合 物、例えばピレンおよびペリレンがこの目的のために好 ましいが、増感剤として作用する他の染料を使用するこ とも可能である。

【0036】本発明によるレリーフパターンの形成方法 において、本質的に本発明による感放射線性混合物を含 有する感放射線性層は、水性アルカリ液に対する画像形 成露出部分の溶解性が高められ、放射線照射部分がアル カリ現像液により選択的に洗除されるようなエネルギー レベルにおいて画像形成露出に附される。

【0037】本発明による感放射線性混合物の特別の利 点は、極めて良好な構造的特性(極めて鮮鋭な縁辺、鮮 明なパターン)をもたらすことである。

【0038】本発明による感放射線性混合物を含有する 50

なお上記した種々の化合物 (b) の混合物を使用するこ 10 フォトレジスト溶液は、適当な基板、例えば表面酸化シ リコンウエーハ上にスピンコーティング法により厚さ 0.1から $5\mu m$ 、ことに0.5から $1.5\mu m$ となる ように施こされ、乾燥 (例えば70から130℃で) さ れ、フォトマスクを経て適当な光源による画像形成放射 線照射に服せしめられる。適当な光源は、ことに200 から300nmの短波長紫外線であり、さらに好ましい のはKrF(248nm)のエキシマーレーザである。 画像形成照射に続いて、150℃までの短時間加熱を行 ない、あるいは行なうことなく、慣用のpH12-14 の水性アルカリ液で現像して照射部分を洗除する。解像 度はサブミクロン領域である。本発明による感放射線性 混合物に必要とされる線エネルギーは、層厚さを1μm として50から300mJ/cm[®]の範囲である。

> 【0039】以下の実施例において本発明をさらに具体 的に説明するが、ここで使用される部および%は特に明 示されない限り重量に関するものである。

> 【0040】基(I)により部分的に置換されたフェノ ール性ヒドロキシル基を有するフェノール性樹脂(a) は、Helv. Chim. Acta 46 (1963) 415頁に記載された方法に類似した方法で形成され得 る.

> 【0041】フェノール性ヒドロキシル基が部分的に2 ーテトラヒドロビラニル基で保護されているポリ(p-ヒドロキシスチレン)は例えば以下のようにして製造さ れ得る。

> 【0042】すなわち、10部のポリ (pーヒドロキシ スチレン) (分子量=10.000)と4部の3.4-ジヒドロピランを90部のエチルアセタートに溶解さ せ、窒素ガス下に0.15部の濃塩酸(36%溶液)を 添加し、溶液のIRスペクトルが、ポリ(pーヒドロキ シスチレン)と2-テトラヒドロピラニル-4-エチル フェニルエーテルの混合物 (割合1:1) の溶液のそれ と合致するまで、室温において撹拌する。これによりフ ェノール性基の50%がテトラヒドロピラニル基により 保護される。この生成物を1,500部のナフサに沈殿 され、吸引濾別し、減圧下50℃で乾燥する。乾燥後の この生成物のIRスペクトルは、OH基の約50%がテ トラヒドロピラニル基により保護されていることを示 す。

[0043] 実施例1

(7)

特開平4-219757

11

平均分子量Mw10,000のポリ(p-ヒドロキシスチレン)から上述のようにして製造され、フェノール性ヒドロキシル基の50%が2-テトラヒドロピラニル基で保護された95部の生成物と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオルアルセナート5部と、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート250部から成るフォトレジスト溶液を関製した。

【0044】この溶液を0.2μmの孔隙径を有するフィルターで濾過した。

【0045】このレジスト溶液を、接着性増強剤としてヘキサメチルジシラザンを強布したシリコンウエーハ上に、4000rpmで30秒間スピンコーティング法で施こし約1μm厚さの層を形成した。このウエーハを80℃の加熱板上で3分間乾燥し、次いで画像を有するテストマスクと密着させ、エキシマレーザ(λ=248nm、E=35mW/cm²)を照射した。次いでウエーハを80℃で1分間加熱し、pH12.0−13.6の現像液で処理した。感光度は80mJ/cm²であった。

【0046】顕著なダーク洗除部分(現像過程における 20 非露出部分の層の洗除部分)は認められなかった。

【0047】対比例1

実施例1における、50%が2ーテトラヒドロピラニル 基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を 有するポリ (pーヒドロキシスチレン) 95部の代り に、わずかに15%が2ーテトラヒドロピラニル基により保護されているフェノール性ヒドロキシ基を有するポリ (pーヒドロキシスチレン) 95部を使用する以外は 全く同様の処理を反覆した。この場合の感光度は65m J/cm²であるが、ダーク洗除部分は約20%に達 30 し、到底使用に耐えるものではなかった。

【0048】対比例2

実施例1における、50%が2-テトラヒドロピラニル 基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を 有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部の代り に、80%が2-テトラヒドロキシピラニルにより保護されているフェノール性ヒドロキシル基を有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部を使用する以外は全く同様の処理を反覆した。得られたレジストは100mJ/cm²の感光度でポジチブ処理されたが、150mJ/cm²の感光度でネガチブ作用、すなわち厚い残渣層を示した。

12

【0049】実施例2

ィルターで濾過した。 実施例 1 におけるトリフェニルスルホニウムヘキサフル 10045 このレジスト溶液を、接着性増強剤として 10 オルアルセナート 5 部の代りにジフェニルイオドニウムヘキサメチルジシラザンを逸布したシリコンウエーハ上 アルセナート 5 部を使用したほかは全く同様の処理を反に、4000r pmで30 秒間スピンコーティング法で 覆した。感光度は270m J $2cm^2$ であった。

【0050】 実施例3

実施例1におけるトリフェニルスルホニウムへキサフルオルアルセナート5部の代りにトリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリファート5部を使用したほかは全く同様の処理を反覆した。感光度は90mJ/cm¹であった。

【0051】 実施例4

) 実施例3における80℃の事後加熱を行わなかったほかはこれと全く同様の処理を行なった。感光度は130m J/cm²であった。

【0052】 実施例5

実施例 3 における 8 0 \mathbb{C} の事後加熱の代りにこれを 1 2 0 \mathbb{C} で行なったほかは全く同様の処理を反覆した。感光度は 6 0 m J J C m^2 であった。

【0053】 実施例6

実施例3において、50%が2ーテトラヒドロピラニル 基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を 有するポリ(pーヒドロキシスチレン)95部を使用し たのに対し本例では97部を、またトリス(4ーヒドロ キシフェニル)スルホニウムトリフラート5部を使用し たのに対し本例では3部を使用したほかは全く同様の処 理を反覆した。感光度は100mJ/cm²であった。